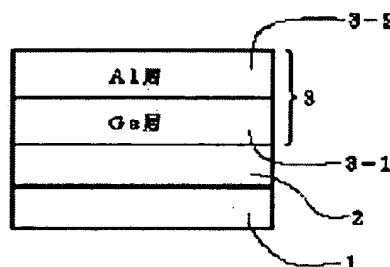


**OPTICAL RECORDING MEDIUM****Publication number:** JP6171236**Publication date:** 1994-06-21**Inventor:** HARIGAI MASATO; IDE YUKIO; NONOYAMA OSAMU;  
KAGEYAMA YOSHIYUKI; IWASAKI HIROKO**Applicant:** RICOH KK**Classification:****- international:** B41M5/26; G11B7/24; G11B7/243; B41M5/26;  
G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24**- european:****Application number:** JP19920337193 19921217**Priority number(s):** JP19920337193 19921217; JP19920265919 19921005**Report a data error here****Abstract of JP6171236**

**PURPOSE:** To obtain an optical recording medium having high reliability by utilizing the reflectivity difference due to thermal diffusion between Al or Au and Ge in a write-once optical recording medium recordable only once by providing a recording layer consisting of an Al- or Au-layer and a Ge-layer.

**CONSTITUTION:** A write-once optical recording medium is constituted so as to be recordable only once. For example, a recording layer 3 is laminated on the upper surface of a substrate 1 through a heat-resistance protective layer 2. In this case, the recording layer 3 is formed from an Al- or Au-layer 3-2 and a Ge-layer 3-1. The Ge-layer 3-1 is arranged on the side of the substrate 1 and the Al- or Au-layer 3-2 is arranged on the upper surface of the Ge-layer 3-1. Further, a Ge or Al oxide layer is not allowed to be present between the Ge-layer 3-1 and the Al-layer 3-2. At the time of recording, Al or Au and Ge is mutually thermally diffused to generate large reflectivity difference to enable writing.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-171236

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 2 1 C	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

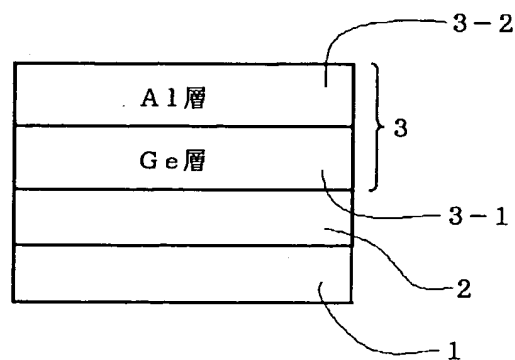
(21) 出願番号	特願平4-337193	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月17日	(72) 発明者	針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平4-265919	(72) 発明者	井手 由紀雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平4(1992)10月5日	(72) 発明者	野々山 治 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 信頼性の高い追記形の光記録材料を提供すること。

【構成】 基板1上にA1層3-1とGe層3-2とかなる記録層3を有することを特徴とする光記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al層又はAu層とGe層とからなる記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 基板側にGe層が存在し、そのGe層の上にAl層又はAu層が存在することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 Ge層とAl層との間にGeまたはAlの酸化物層が存在しないことを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、書き込み可能な光記録媒体例えばCDに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在記録可能なCDとしては有機物質である色素を記録材料として用いたものが市販されている。しかし、この材料は光による劣化を起したり、再生光の波長によって反射率の変化が大きいという問題があった。

【0003】 一方無機材料を記録材料として用いる場合は、70%以上の高反射率を得るために金属を記録材料として用いる必要があり、この金属材料の融点が高いので記録感度が低いという欠点がある。

【0004】 現在知られている光ディスクを分類すると、オーディオコンパクトディスクに代表される再生専用形、一回記録が可能な追記形、光磁気効果および転移を利用した書き換え可能形のものが存在する。

【0005】 一回記録形の材料である無機材料はTe系を代表とした穴明け形と相変化形のものがある。穴明け形はTeC、TeSe等であり、相変化形はTeO<sub>2</sub>が典型である。

【0006】 一方、有機材料ではポリメチン系、環状アザヌレン系等の色素が利用される。

【0007】 しかし、無機材料の穴明け型に用いられるTeは耐湿性に問題があり、相変化型のTeO<sub>2</sub>型は反射率の点で従来のCDとの互換性がないのが問題である。

【0008】 一方、有機材料は耐光性が充分でない。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の上記問題点を解決し、信頼性の高い追記形の光記録材料を提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明の構成は特許請求の範囲に記載のとおり光記録媒体である。

【0011】 すなわち、AlとGeの2層構造の記録層とし、これに電磁波、特に、半導体レーザーを照射することによりAlとGeの間に相互拡散を起させ、AlとGeの偏析を生じさせて大きな反射率変化を起させる光

記録媒体である。

【0012】 記録のために照射されるLD光を効率的に利用するためには記録媒体の基板側にGe層を配置するのがよい。

【0013】 この様にして得られた記録膜は基板側からの反射率をみると、波長830nmに対して初期状態では10%の反射率であったものが、熱によるAl又はAuとGeの相互拡散による偏析の結果、70%台の反射率に上昇する。

10 【0014】 従って従来のCD-ROMに近い反射率変化を有すると同時にAl系のためTe系に比較して耐候性が向上する。従って本発明の材料系においては、従来のCD-ROMと互換が可能な追記形記録媒体を提供することが可能となる。又、基板側にAl又はAuを、そしてその上にGeを配置する記録媒体においてもこの2層の膜厚を制御すれば、比較的高感度な記録媒体を提供することが可能である。

【0015】 このように本発明の基体はGe層とAl層又はAu2層が記録層であり、記録時にこの2層間でのAl又はAuとGeの拡散・偏析により光学定数の変化を得ることである。これにより極めて大きな反射率を獲得することが可能となる。又、Al系又はAu系のため耐候性もTe系や有機系に比較して良好である。

【0016】 本発明は追記形光記録材料に関するものであり、その特徴とするところはGe層とAl層又はAuの2層を記録層とするものであり、記録に際して電磁波、特に半導体レーザーを照射することにより、Al層又はAu層とGe層との間にAl又はAuとGeの相互拡散を起させ、これによりAl又はAuとGeの偏析が生じて、光学定数の変化が起ることを利用するものである。この時入射する半導体レーザー光を効率的に利用するためには記録媒体の基板側にGe層を配置するのが好ましい。またAl層はGe層に直接接していることが必要である。すなわちAl層とGe層の間に酸化物、例えば酸化ゲルマニウムや酸化アルミニウム層等が存在するとAlとGeの相互拡散が阻害され記録感度が低下する場合があるからである。

【0017】 この記録層の機能を具体的に説明する。レーザーの照射により記録層即ちGe層上のスポット部の温度が上昇するとGe層とAl層のGeとAlが相互に熱拡散し、記録前のGe層部分に比較し、スポット部はAlリッチになる(Ge及びAlの膜厚によってはそのスポット部がGeからAlのみになる場合がある。これはGeが蒸発してなくなっているのではなく拡散によることがオージェ電子分光法から確認されている)。従って反射率が上昇することになる。いわゆるロー→ハイ記録が実現される。もちろんハイ→ロー記録を行いたい場合はAl層とGe層をいれかえればよい。但しレーザー入射側にAl層が設置されるため記録感度が低下するおそれがある。

【0018】本発明の記録媒体の構成を図1に示す基板1としては通常ガラス、セラミックスあるいは樹脂であるが、樹脂基板が成型性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリブレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状、あるいはシート状であってもよい。

【0019】耐熱性保護層2の材料としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

【0020】耐熱性保護層の膜厚としては200～5000Å、好適には500～3000Åとするのがよい。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると、感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0021】又、記録層3としてのGe層3-1並びに\*

#### 分 光 特 性

試料	分 光 反 射 率 (%)						
	500nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	32	26	22	16	11	8	6
熱処理後	78	78	77	75	74	71	71

【0027】表1からわかる様に本記録膜を熱処理することより大きく反射率が増加することがわかる。又、本試料をオージェ電子分光法により厚さ方向にAlとGeの濃度プロファイルを求めてみると熱処理前は基板側でGe、自由表面側でAlであったものが熱処理することにより基板側でAlリッチになっており、AlとGeが相互拡散していることがわかった。

【0028】次に線速1.3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて680KHzの信号を記録した。この時のディスク面のレーザーパワーは10mWとした。

【0029】そしてこの記録信号をオーディオコンパクトディスク用の評価装置で評価したところC/Nとして

\* Al層3-2は真空蒸着法、スパッタリング法等により形成できる。この時のGe層の膜厚としては50Åから1000Åがより好ましくは150Åから500Åがよい。又Alの膜厚は50Åから1500Åの間がよく、好ましくは100Åから500Åの間がよい。

【0022】記録、再生に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、数種のもので採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、この実施例は本発明をなんら制限するものではない。

【0024】実施例1

ピッチ1.6μm、深さ700Åの溝付き、厚さ1.2mm、直径86mmφのポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層としてZnS-SiO<sub>2</sub>膜を2000Å、記録層としてGe膜を250Å、Al膜を300Å順次積層し、評価用光ディスクを作製した。又このディスクの反射率を測定するため30mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけた。

【0025】成膜後のガラス基板の分光反射率を測定し、さらにこれを300℃、30分で熱処理した後の分光反射率を測定した。その値を表1に示す。反射率はガラス基板側から測定した。

【0026】

【表1】

53dBの値を得た。

【0030】実施例2

実施例1と同様な手続きにより記録媒体を製作した。耐熱保護層のZnS-SiO<sub>2</sub>は2000Å、そして記録層のGe層は250Å、Al層は150Åとした。又この時の媒体の反射率を測定するため30mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけておいた。そして製膜後、このガラス基板の分光反射率を測定し、さらに300℃で30分間熱処理した後の分光反射率も測定した。その結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

## 分 光 特 性

試料	分 光 反 射 率 (%)						
	550nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	26%	20%	16%	12%	10%	10%	10%
熱処理後	69%	70%	72%	72%	70%	67%	65%

【0032】表2からわかる様に本記録膜を熱処理することより反射率が大きく増加することがわかる。次に実施例1と同様に線速1.3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて680KHzの信号を記録した。この時のレーザーパワーはディスク面で10mWとした。そしてこの記録信号のC/Nをオーディオコンパクトディスク用の評価装置で評価したところ50dBの値を得た。

## 【0033】実施例3

実施例1, 2と同様な手続きにより記録媒体を製作し\*

## 分 光 特 性

試料	分 光 反 射 率 (%)						
	550nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	26%	20%	16%	10%	8%	9%	10%
熱処理後	83%	82%	82%	82%	80%	77%	77%

【0035】表3から明らかな様に本発明による記録膜は熱処理により反射率が大きく増加することがわかる。この反射率の増大は熱処理することにより、AlとGeが相互拡散を行い、基板側でAlリッチになることがオー

【0036】次に実施例1, 2と同様に線速1.3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて680KHzの信号を記録した。その時のレーザーパワーはディスク面で10mWとした。そしてこの記録信号の※

## 分 光 特 性

試料	分 光 反 射 率 (%)						
	550nm	600nm	650nm	700nm	750nm	800nm	850nm
熱処理前	34%	24%	18%	13%	7%	5%	5%
熱処理後	37%	65%	66%	70%	75%	79%	80%

【0039】この結果から本発明における記録膜は熱処理により反射率が大きく増加することがわかる。オーディオ電子分光法によれば、Al-Ge系と同様なAuとGeの相互拡散が起っていることが確認された。次に線速1.3m/sのもとで波長830nmの半導体レーザーを用いて680KHzの信号を記録した。その時のパワーは10mWとし、そのC/Nを評価したところ51dB

\*た。耐熱保護層のZnS、SiO<sub>2</sub>の厚みは2000Å、記録層のGe層は250Å、Al層は500Åとした。又この時の記録媒体の反射率を測定するために30mm×30mm×1mmのガラス基板を取りつけておいた。そして製膜後このガラス基板の分光反射率を測定し、さらに350℃で30分間熱処理した後の分光反射率も測定した。その結果を表3に示す。

## 【0034】

## 【表3】

※C/Nをオーディオコンパクトディスク用の評価装置で評価したところ53dBの値を得た。

## 【0037】実施例4

実施例1, 2, 3と同様な方法で記録層をGe層250Å、Au層250Å、耐熱保護層としてSiO<sub>2</sub>:2000Åを設けた記録媒体を作製した。この膜の分光特性を表4に示す。

## 【0038】

## 【表4】

の値を得た。

【0040】以上実施例1, 2, 3, 4から明らかな様に本発明によるGeとAl又はAuを記録層とした光記録媒体は書き込みが可能なコンパクトディスク用として十分に使用が可能である。

## 【0041】

【発明の効果】本発明の光記録媒体はその記録層がAl

層又はAu層とGe層の2層からなることを特徴とするものであり、記録時にAl又はAuとGeが相互に熱拡散することにより、大きな反射率差を起させることができ、書き込みが可能なコンパクトディスクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

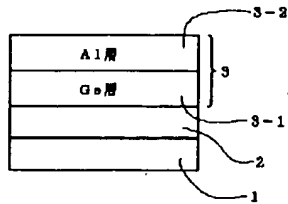
【図1】本発明の光記録媒体の一例を示す断面の模式図

である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 耐熱保護層
- 3 記録層
- 3-1 Ge層
- 3-2 Al層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 影山 喜之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 岩崎 博子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内